

10-
66-

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-192691
(43)Date of publication of application : 29.07.1997

11017 U.S. Pro
10/083410
02/27/02

(51)Int.Cl.

C02F 5/00
C08F283/06
C08L 51/08
C09K 3/00
D21C 11/10
// (C08F283/06
C08F220:06)

(21)Application number : 08-351646

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 27.12.1996

(72)Inventor : TAKAGI MASAHIITO
SAEKI TAKUYA
NISHIBAYASHI HIDEYUKI

(54) SCALE RETARDER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a scale retarder high in scale retarding effect by using a water soluble graft polymer obtained by graft polymerizing a monoethylenically unsatd. monomer component to a specified polyether compd. using an ethylene oxide having a specified concn. as a structural unit.

SOLUTION: The scale retarder is incorporated with the water soluble graft polymer in which the monoethylenically unsatd. monomer component B is graft polymerized to the polyether compd. A using 80mol% ethylene oxide as the structural unit and having a number average molecular weight of more than 200. A component consisting of 40-100mol% (meth)acrylic acid (b1) and 0-60mol% other monoethylenically unsatd. monomer capable of copolymerizing are used preferably as the monoethylenically unsatd. monomer component B, and the polyether compd. A is obtained by polymerizing ethylene oxide and other alkylene oxide at need by using water or alcohol as a starting point.

C

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-192691

(43) 公開日 平成9年(1997)7月29日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C02F 5/00	620		C02F 5/00	620 Z
C08F283/06	MQU		C08F283/06	MQU
C08L 51/08	LLU		C08L 51/08	LLU
C09K 3/00	108		C09K 3/00	108 A
D21C 11/10			D21C 11/10	
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全4頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-351646
 (62) 分割の表示 特願平5-203866の分割
 (22) 出願日 平成5年(1993)8月18日

(71) 出願人 000004628
 株式会社日本触媒
 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
 (72) 発明者 高木 雅人
 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
 日本触媒中央研究所内
 (72) 発明者 佐伯 卓哉
 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
 日本触媒中央研究所内
 (72) 発明者 西林 秀幸
 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
 日本触媒中央研究所内
 (74) 代理人 弁理士 松本 武彦

(54) 【発明の名称】 スケール防止剤

(57) 【要約】

【課題】 スケール防止効果の高い新規なスケール防止剤を提供する。

【解決手段】 エチレンオキシド80mol%以上を構成単位とする数平均分子量200以上のポリエーテル化合物(A)にモノエチレン性不飽和単量体成分(B)をグラフト重合した水溶性グラフト重合体を含むことを特徴とするスケール防止剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレンオキシド80mol%以上を構成単位とする数平均分子量200以上のポリエーテル化合物(A)にモノエチレン性不飽和単量体成分(B)をグラフト重合した水溶性グラフト重合体を含むことを特徴とするスケール防止剤。

【請求項2】 モノエチレン性不飽和単量体成分(B)が、(メタ)アクリル酸(b1)40~100mol%および共重合可能な他のモノエチレン性不飽和単量体(b2)0~60mol%からなる請求項1記載のスケール防止剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、スケール防止剤に関する。

【0002】

【従来の技術】冷却水系、ボイラー水系、海水淡水化装置、パルプ溶解釜、黒液濃縮釜などでは、その内壁に炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、水酸化亜鉛、ケイ酸マグネシウムなどの析出物(スケール)が付着し、そのために熱効率の低下や局部腐食など、運転上種々の障害を生じることがある。

【0003】これまでスケール防止剤としては、アクリル酸、マレイン酸、2-ヒドロキシエチルメタクリレートなどの共重合体塩などのポリマーが知られている(特公昭54-29315号公報)。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、水資源の利用の効率化のため、濃縮倍率の高い水を循環水として用いるという事情により最近スケール防止剤には高いスケール防止効果が求められるようになってきており、かかる従来のポリマーではその基準を満たすことが難しくなっている。

【0005】したがって、本発明の課題は、スケール防止効果の高い新規なスケール防止剤を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らが鋭意検討した結果、エチレンオキシドを構成単位とするポリエーテル化合物にモノエチレン性不飽和単量体をグラフトさせると、グラフト率を高くすることができるので、かかるグラフト重合体を含むスケール防止剤は高いスケール防止効果を示すことを見出した。

【0007】すなわち、本発明にかかるスケール防止剤は、エチレンオキシド80mol%以上を構成単位とする数平均分子量200以上のポリエーテル化合物(A)にモノエチレン性不飽和単量体成分(B)をグラフト重合した水溶性グラフト重合体を含むことを特徴とする。前記において、モノエチレン性不飽和単量体成分(B)が、(メタ)アクリル酸(b1)40~100mol%

および共重合可能な他のモノエチレン性不飽和単量体(b2)0~60mol%からなることが好ましい。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明において用いられるポリエーテル化合物(A)は、エチレンオキシドを80mol%以上構成単位として有する数平均分子量200以上のものであり、エチレンオキシド、および必要に応じて他のアルキレンオキシドを、水またはアルコールを開始点として公知の方法で重合することにより得られる。ポリエーテル化合物(A)を得るためのアルコールとしては、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、n-ブタノール等の炭素数1~22の1級アルコール；炭素数3~18の2級アルコール；t-ブタノール等の3級アルコール；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、プロピレングリコール等のジオール類；グリセリン、トリメチロールプロパン等のトリオール類；ソルビトール等のポリオール類が例示される。エチレンオキシドと共重合可能な他のアルキレンオキシドとしては、特に限定はないがプロピレンオキシド、ブチレンオキシドが好ましい。また、エチレンオキシドと共重合可能な他のアルキレンオキシドを全体の20mol%未満にする必要がある。20mol%以上になると、得られるグラフト重合体のグラフト率が低下する。さらに、ポリエーテル化合物(A)として、上記のようにして得られたポリエーテルのすべての末端、または一部の末端の水酸基を炭素数2~22の脂肪酸、コハク酸、無水コハク酸、マレイン酸、無水マレイン酸、アジピン酸等のジカルボン酸でエステル化したものも挙げられる。

【0009】ポリエーテル化合物(A)の分子量は200以上であり、好ましくは500以上、より好ましくは1000以上である。分子量の上限は、特にないが、好ましくは2000以下であり、ポリエーテルが水酸基を2つ以上有する場合は、6000以下が好ましい。分子量が200未満になると、グラフトしないポリエーテルが多くなるという問題がある。

【0010】本発明で用いられるモノエチレン性不飽和単量体(B)としては、(メタ)アクリル酸(b1)および共重合可能な他のモノエチレン性不飽和単量体(b2)を用いることが好ましい。(メタ)アクリル酸(b1)と共重合可能な他のモノエチレン性不飽和単量体(b2)としては、マレイン酸；フマル酸；無水マレイン酸；マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル等のマレイン酸のアルキルエステル類；フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル等のフマル酸のアルキルエステル類；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート；ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メ

タ) アクリレート; 酢酸ビニル等の酢酸アルケニルエステル類; スチレン等の芳香族ビニル類; (メタ) アクリロニトリル、(メタ) アクロレイン、(メタ) アクリルアミド; ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート等のジアルキルアミノエチル (メタ) アクリレート; 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等が挙げられ、これらの中から1種または2種以上を用いることができる。これらの中でも、グラフト重合体のカルボン酸密度を上げ、多価金属イオンキレート能、分散能を高める点から、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸

【0011】(メタ) アクリル酸 (b1) と、共重合可能な他のモノエチレン性不飽和単量体 (b2) の共重合割合は、(b1) が40~100mol%、(b2) が0~60mol%であることが好ましい。単量体 (b2) がカルボキシル基をもたない単量体である場合は、共重合割合は (b1) が80~100mol%、(b2) が0~20mol%が好ましい。単量体 (b2) がカルボキシル基をもたない単量体である場合は、(メタ) アクリル酸が80mol%より少ないと、得られるグラフト重合体のカルボン酸密度が低く、多価金属イオンキレート能、分散能等の性能が満足されにくい。(b2) がマレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸などのカルボキシル基含有単量体の場合は、(メタ) アクリル酸が40mol%より少なくても、得られるグラフト重合体のカルボン酸密度の低下をおこさないが、この場合は(メタ) アクリル酸が40mol%より少ないと、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸等のグラフト重合体への導入率が低下し、残存する単量体が多くなるという問題がある。

【0012】本発明において、ポリエーテル化合物 (A) に対するモノエチレン性不飽和単量体 (B) の割合としては特に限定されないが、高いスケール抑制率を望む場合には、25重量%以上とすることができる。本発明においてグラフト重合は、重合開始剤の存在下で行われることが好ましい。重合開始剤としては、公知のラジカル開始剤を使用することができるが、特に有機過酸化物が好ましい。

【0013】有機過酸化物としては、メチルエチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド等のケトンパーオキサイド類; t-ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド、2,5-ジメチルヘキサノ-2,5-ジヒドロパーオキサイド、1,1,3,3-テトラメチルブチルヒドロパーオキサイド等のヒドロパーオキサイド類; ジt-ブチルパーオキサイド、t-ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、 α , α' -ビス (t-ブチルパーオキシ) p-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス (t-ブチルパーオキシ) p-イソプロピルヘキシン

等のジアルキルパーオキサイド類; t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシラウレート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、ジt-ブチルパーオキシイソフタレート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ) ヘキサノ-2,5-ジイソプロピルカーボネート等のパーオキシエステル類; n-ブチル-4,4-ビス (t-ブチルパーオキシ) バレエート、2,2-ビス (t-ブチルパーオキシ) プタン等のパーオキシケタール類; ジベンゾイルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド類などが挙げられる。

【0014】重合開始剤の量は特に制限はないが、モノエチレン性不飽和単量体成分 (B) に対して好ましくは0.1~15重量%、より好ましくは0.5~10重量%である。これより少なくても多くても、ポリエーテル化合物 (A) へのグラフト効率が低下する。また、重合開始剤は予めポリエーテル化合物 (A) に添加しておくこともできるが、モノエチレン性不飽和単量体成分 (B) と同時に添加することもできる。

【0015】グラフト重合は、実質的に無溶媒で行われることが好ましい。水またはアルコール、トルエン等の有機溶剤を用いると、ポリエーテル化合物 (A) への単量体成分 (B) のグラフト効率が低下する。重合開始剤や単量体成分 (B) の添加のために溶剤を使用する場合には、その量を極力少なくすることが好ましく、全量に対して5重量%以下にするか、添加後反応系からただちに留去することが好ましい。

【0016】グラフト重合の温度は100℃以上であることが好ましく、より好ましくは110℃以上160℃以下である。100℃より低いとポリエーテル化合物 (A) への単量体成分 (B) のグラフト効率が低下する。また、160℃より高い温度では、ポリエーテル化合物 (A) および得られたグラフト重合体の熱分解が起こるおそれがある。

【0017】グラフト重合の際、ポリエーテル化合物 (A) は、その一部または全量を初期に仕込むことが好ましい。また、(メタ) アクリル酸 (b1) と、他の共重合可能な単量体 (b2) として、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸を用いる場合には、(b2) の半量以上を予めポリエーテル化合物 (A) に混合し、100℃以上に加熱した後、残りの単量体成分および重合開始剤を別々に添加し、グラフト重合することが好ましい。この方法により、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸のグラフト重合体への導入率を大幅に向上することができる。

【0018】上記により得られたグラフト重合体はそのままスケール防止剤として用いることができるが、必要により各種添加剤を添加して用いることもできる。本発明のスケール防止剤は、冷却水系、ボイラー水系、海水淡水化装置、パルプ溶解釜、黒液濃縮釜などの水系に、

そのまま添加すればよい。スケール防止剤が上記グラフト重合体以外の成分を含む場合には、別々に添加することもできる。

【0019】本発明のスケール防止剤は、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、水酸化亜鉛、ケイ酸塩、シリカ、鉄などのスケールの防止、除去に用いることができる。

【0020】

【実施例】以下に実施例によりさらに詳細に本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

合成例1

温度計、攪拌機、窒素導入管、環流冷却器を備えたガラス製反応器に、平均分子量2000のモノメトキシポリエチレングリコール70重量部、マレイン酸13.9重量部を仕込んで、窒素気流下、加熱して熔融混合させ、攪拌下145℃まで昇温した。次に、温度を145～147℃に保ちながら、アクリル酸19重量部、ジ-tert-ブチルパーオキシド1.7重量部を別々に、1時間にわたって連続的に滴下し、その後1時間攪拌を続けた。冷却後、水酸化ナトリウム水溶液（10%溶液）を、攪拌しながらpH約11となる量加え、還流温度で1時間加熱して、グラフト重合体1のナトリウム塩水溶液を得た。

合成例2

合成例1と同様の反応器に、平均分子量2000のモノメトキシポリエチレングリコール70重量部、マレイン酸11.8重量部を仕込んで、窒素気流下、加熱して熔融混合させ、攪拌下140℃まで昇温した。次に、温度を140～142℃に保ちながら、アクリル酸20.4重量部、ジ-tert-ブチルパーオキシド1.6重量部を別々に、1時間にわたって連続的に滴下し、その後30分間攪拌を続けた。冷却後、水酸化ナトリウム水溶液（10%溶液）を、攪拌しながらpH約11となる量加え、還流温度で1時間加熱して、グラフト重合体2のナトリ

ウム塩水溶液を得た。

合成例3

合成例1と同様の反応器に、平均分子量2000のモノメトキシポリエチレングリコール70重量部、マレイン酸13.9重量部を仕込んで、窒素気流下、加熱して熔融混合させ、攪拌下145℃まで昇温した。次に、温度を145～146℃に保ちながら、アクリル酸20.4重量部、ジ-tert-ブチルパーオキシド1.6重量部を別々に、2時間にわたって連続的に滴下し、その後30分間攪拌を続けた。冷却後、水酸化ナトリウム水溶液（10%溶液）を、攪拌しながらpH約11となる量加え、還流温度で1時間加熱して、グラフト重合体3のナトリウム塩水溶液を得た。

実施例1～3

容量225mlのガラスビンに水170gを入れ、1.56%塩化カルシウム2水塩水溶液10g、および、上記合成例1～3で得られたグラフト重合体1～3の0.02%水溶液3gを混合し、さらに3%重碳酸ナトリウム水溶液10gおよび水7gを加えて全量を200gとした。得られた炭酸カルシウム530ppmの過飽和水溶液を密栓して70℃で3時間加熱処理した。冷却した後、沈澱物を孔径0.1μmメンブランフィルターでろ過し、ろ液をJIS K0101に従って分析し、下式により炭酸カルシウム抑制率(%)を求めた。結果を表1に示した。

【0021】スケール抑制率(%) = (C - B) / (A - B) × 100

A：試験前の液中に溶解していたカルシウム濃度

B：スケール防止剤無添加で試験した、ろ液中のカルシウム濃度

C：試験後の、ろ液中のカルシウム濃度

【0022】

【表1】

	スケール防止剤	スケール抑制率
実施例1	グラフト重合体1	55
実施例2	グラフト重合体2	52
実施例3	グラフト重合体3	60

【0023】

【発明の効果】本発明のスケール防止剤は、スケール防

止効果の高い新規なスケール防止剤である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶
// (C08F283/06
220:06)

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所